



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 100 53 037 C 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 07 F 7/12
C 07 F 7/08
C 07 F 7/10
C 07 F 7/18

②① Aktenzeichen: 100 53 037.0-44
②② Anmeldetag: 26. 10. 2000
④③ Offenlegungstag: -
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 17. 1. 2002

DE 100 53 037 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**
Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,
81379 München, DE

⑦④ **Vertreter:**
Franke, E., Dr., 81737 München

⑦② **Erfinder:**
Schäfer, Oliver, Dr., 81377 München, DE; Frey,
Volker, Dr., 84489 Burghausen, DE; Pachaly, Bernd,
Dr., 84561 Mehring, DE; Bauer, Andreas, Dr., 81371
München, DE; Kriegbaum, Markus, 84489
Burghausen, DE; Brader, Leonhard, 83730
Fischbachau, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
US 46 58 050 A

⑤④ **Herstellung von Organosilanen**

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstel-
lung von Silan der allgemeinen Formel I
 $R^6R^5CH-R^4CH-SiR^1R^2R^3$,
bei dem Silan der allgemeinen Formel II
 $HSiR^1R^2R^3$
mit Alken der allgemeinen Formel III
 $R^6R^5CH=CHR^4$
in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen
Formel IV als Katalysator
 $[(Dien)IrCl]_2$
und freiem Dien als Cokatalysator umgesetzt wird, wobei
 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R$ und Dien die Bedeutungen aus An-
spruch 1 aufweisen.

DE 100 53 037 C 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organosilanen über Hydrosilylierung in Gegenwart von Iridiumverbindung als Katalysator und freiem Dien als Cokatalysator.

[0002] Substituierte Alkylsilane sind von enormen wirtschaftlichem Interesse für eine Vielzahl von Bereichen. Sie werden eingesetzt z. B. als Haftvermittler oder als Vernetzer.

[0003] Die Platin- bzw. Rhodium-katalysierte Hydrosilylierung von ungesättigten Verbindungen ist bereits vielfach untersucht worden. Die Produktausbeuten sind oft mit 20 bis 45% sehr niedrig, was auf erhebliche Nebenreaktionen zurückzuführen ist.

[0004] Iridium-Katalysatoren mit Dienliganden werden gemäss US-A-4658050 bei der Hydrosilylierung von Allylverbindungen mit Alkoxy-substituierten Silanen verwendet. JP-A-07126271 beschreibt die Hydrosilylierung von Allylhalogeniden mit Chlorodimethylsilan in Anwesenheit von Iridium-Katalysatoren mit Dienliganden. Nachteile dieser Verfahren sind entweder mäßige Ausbeuten, eine unwirtschaftlich hohe Katalysator-Konzentration und/oder eine sehr kurze Lebensdauer des Katalysators.

[0005] Die Aufgabe war es, ein Katalysator-System mit langer Lebensdauer zu entwickeln, welches hohe Produktausbeuten und -reinheit bei sehr geringen Katalysatormengen gewährleistet und zudem sowohl eine kontinuierliche als auch diskontinuierliche Reaktionsführung erlaubt.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Silan der allgemeinen Formel I



bei dem Silan der allgemeinen Formel II



mit Alken der allgemeinen Formel III



in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen Formel IV als Katalysator



und freiem Dien als Cokatalysator umgesetzt wird, wobei R^1, R^2, R^3 einen einwertigen Si-C gebundenen, gegebenenfalls halogensubstituierten C_1-C_{18} -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, oder C_1-C_{18} -Alkoxyrest,

R^4, R^5, R^6 ein Wasserstoffatom, einen einwertigen gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR_2 , CN oder NCO substituierten C_1-C_{18} -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, Fluor- oder C_1-C_{18} -Alkoxyrest, wobei jeweils 2 Reste von R^4, R^5, R^6 gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen cyclischen Rest bilden können,

R ein Wasserstoffatom, einen einwertigen C_1-C_{18} -Kohlenwasserstoffrest und

Dien eine gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR_2 , CN oder NCO substituierte C_4-C_{50} -Kohlenwasserstoffverbindung, die mindestens zwei ethylenische C=C Doppelbindungen aufweist, bedeuten.

[0007] Bei dem Verfahren werden die Zielprodukte der allgemeinen Formel I beim Einsatz von sehr geringen Katalysatormengen in Ausbeuten von mindestens 95% bis zu 98% erhalten. Je nach Anwendungsgebiet kann deshalb auf

eine destillative Aufarbeitung verzichtet werden.

[0008] C_1-C_{18} -Kohlenwasserstoffreste R^1, R^2, R^3 bedeuten vorzugsweise Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste. Vorzugsweise weisen R^1, R^2, R^3 höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise sind R^1, R^2, R^3 geradkettige oder verzweigte C_1-C_6 -Alkylreste oder C_1-C_6 -Alkoxyreste. Bevorzugte Halogensubstituenten sind Fluor und Chlor. Besonders bevorzugt als R^1, R^2, R^3 sind die Reste Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Phenyl und Vinyl.

[0009] Kohlenwasserstoffreste R^4, R^5, R^6 bedeuten vorzugsweise Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste. Vorzugsweise ist höchstens einer von R^4, R^5, R^6 ein Alkoxyrest. Vorzugsweise weisen R^2, R^6 höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise weisen R^5, R^6 höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise sind R^5, R^6 geradkettige oder verzweigte C_1-C_6 -Alkylreste oder C_1-C_6 -Alkoxyreste. Besonders bevorzugt als R^5, R^6 sind die Reste Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Chlor und Phenyl.

[0010] Vorzugsweise weist Kohlenwasserstoffrest R^4 höchstens 6, insbesondere höchstens 2 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugt als R^4 sind die Reste Wasserstoff, Methyl, Ethyl.

[0011] Vorzugsweise weist Kohlenwasserstoffrest R höchstens 6, insbesondere höchstens 2 Kohlenstoffatome auf.

[0012] Die als Dien eingesetzten Kohlenwasserstoffverbindungen können neben den die ethylenischen C=C Doppelbindungen aufweisenden Moleküleinheiten noch Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aryleinheiten aufweisen. Vorzugsweise weisen die Diene 6 bis 12 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Diene. Bevorzugte Beispiele für Diene sind Butadien, 1,3-Hexadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, Isopren, 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Cyclooctadien, 1,4-Cyclooctadien, 1,5-Cyclooctadien und Norbornadien.

[0013] Das Dien im Katalysator der allgemeinen Formel IV und das freie als Cokatalysator dienende Dien können gleich oder unterschiedlich sein. Vorzugsweise sind beide Diene gleich.

[0014] In einem besonders bevorzugten Fall werden als Katalysator der allgemeinen Formel IV [(Cycloocta-1c,5c-dien)IrCl]₂ und als Cokatalysator 1,5-Cyclooctadien verwendet.

[0015] Die Silankomponente der allgemeinen Formel II wird bevorzugt im Überschuß von 0,01 bis 100 Mol-% II, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen auf das Alken der allgemeinen Formel III umgesetzt. Die Iridium-Verbindung der allgemeinen Formel IV liegt vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 250 ppm, insbesondere 10 bis 50 ppm, bezogen auf alle in der Reaktionsmischung vorhandenen Komponenten vor. Dien wird vorzugsweise in einer Konzentration von 50 bis 2500 ppm, insbesondere 50 bis 1000 ppm, bezogen auf alle in der Reaktionsmischung vorhandenen Komponenten als Cokatalysator zugesetzt.

[0016] Das Verfahren kann in Anwesenheit oder in Abwesenheit von aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Falls aprotische Lösungsmittel verwendet werden, sind Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120°C bei 0,1 MPa bevorzugt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Diisopropylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomere, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylole; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Diisopro-

pylketon, Methylisobutylketon (MIBK); Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Propylpropionat, Ethylbutyrat, Ethylisobutyrrat; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

[0017] Als aprotisches Lösungsmittel kann im Verfahren auch das Zielprodukt der allgemeinen Formel I eingesetzt werden. Diese Verfahrensvariante ist bevorzugt.

[0018] Beispielsweise werden die Reaktionskomponenten der allgemeinen Formel II zusammen mit Iridium-Katalysator der allgemeinen Formel IV und gegebenenfalls dem Dien vorgelegt und die Reaktionskomponente der allgemeinen Formel III, gegebenenfalls im Gemisch mit dem Dien, unter Rühren zudosiert. In einer anderen Variante wird das Zielprodukt der allgemeinen Formel I zusammen mit Katalysator der allgemeinen Formel IV und gegebenenfalls Dien vorgelegt und eine Mischung aus Komponenten II, III und gegebenenfalls Dien zudosiert. Die anzuwendende Reaktionszeit liegt bevorzugt bei 10 bis 2000 Minuten. Die Reaktion wird bevorzugt bei einer Temperatur von 0 bis 300°C, insbesondere bei 20 bis 200°C, ausgeführt. Gegebenfalls ist auch die Anwendung von erhöhtem Druck dienlich, vorzugsweise bis 100 bar.

[0019] Der Zusatz des Diens erlaubt es zudem, mehrere Umsetzungen ohne Nachdosieren von Katalysator vorzunehmen. Vorzugsweise wird Dien als Cokatalysator, insbesondere kontinuierlich nachdosiert.

[0020] Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

[0021] In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Beispiel 1 (Ausführungsform I)

[0022] In einem 100 ml-Dreihalskolben versehen mit Intensivkühler, Innenthermometer und Tropftrichter wurden 19,2 g (0,25 mol) Allylchlorid, 0,1 g ($9,2 \cdot 10^{-4}$ mol) 1,5-Cyclooctadien und 3,0 mg ($4,5 \cdot 10^{-6}$ mol) Di- μ -chlorobis-[(cycloocta-1c,5c-dien)-iridium(I)] vorgelegt. Bei einer Badtemperatur von 37°C wurde eine Mischung aus 23,7 g (0,25 mol) Chlorodimethylsilan und 0,1 g ($9,2 \cdot 10^{-4}$ mol) 1,5-Cyclooctadien über einen Zeitraum von 1,5 h so zudosiert, daß die Innentemperatur 45°C nicht überstieg. Für die Nachreaktion wurde der Ansatz eine weitere Stunde bei einer Badtemperatur von 45°C gehalten. Nach destillativer Aufarbeitung wurden 40,8 g Chloro-(3-chlorpropyl)-dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 2 (Wiederverwendbarkeit einer Katalysatorcharge)

[0023] Analog Beispiel 1. Statt destillativer Aufarbeitung wurden 19,2 g (0,25 mol) Allylchlorid und 0,1 g ($9,2 \cdot 10^{-4}$ mol) 1,5-Cyclooctadien zum Ansatz gegeben und erneut eine Mischung aus 23,7 g (0,25 mol) Chlorodimethylsilan und 0,1 g ($9,2 \cdot 10^{-4}$ mol) 1,5-Cyclooctadien zudosiert. Die Durchführung war analog Beispiel 1. Die Gesamtausbeute nach Destillation betrug 76,2 g (89%).

Beispiel 3 (Nachweis der katalytischen Aktivität des Destillationsumpfes)

[0024] Zum Destillationsrückstand von Beispiel 2 wurden 19,2 g (0,25 mol) Allylchlorid und 0,1 g ($9,2 \cdot 10^{-4}$ mol) 1,5-Cyclooctadien gegeben und erneut eine Mischung aus 23,7 g (0,25 mol) Chlorodimethylsilan und 0,1 g ($9,2 \cdot$

10^{-4} mol) 1,5-Cyclooctadien zudosiert. Die Durchführung war analog Beispiel 1. Die Ausbeute nach Destillation betrug 37,0 g (87%).

Beispiel 4 (Ausführungsform II)

[0025] Analog Beispiel 1. Zusätzlich wurden 10,0 g (0,06 mol) Chlor-(3-chlorpropyl)-dimethylsilan als Lösungsmittel vorgelegt. Nach Destillation wurden 48,8 g Produkt erhalten. Nach Abzug der eingesetzten Menge von 10,0 g beträgt die Ausbeute 38,8 g entsprechend einer Ausbeute von 91%.

Beispiel 5 (Ausführungsform III)

[0026] Ansatzgröße wie in Beispiel 2. Chlor-(3-chlorpropyl)-dimethylsilan, Katalysator und 1,5-Cyclooctadien wurden vorgelegt und ein Gemisch aus Allylchlorid, Chlorodimethylsilan und 1,5-Cyclooctadien zugetropft. Nach Destillation wurden 50,1 g Produkt erhalten. Nach Abzug der eingesetzten Menge von 10,0 g beträgt die Ausbeute 40,1 g entsprechend einer Ausbeute von 94%.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel mit einem Platin-Katalysator)

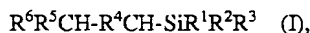
[0027] In einem 100 ml-Dreihalskolben versehen mit Intensivkühler, Innenthermometer und Tropftrichter wurden 19,2 g (0,25 mol) Allylchlorid und 21,0 mg ($3,1 \cdot 10^{-5}$ mol, 125 ppm) Dichlorodicyclopentadien-platin(II) vorgelegt. Bei einer Badtemperatur von 37°C wurde 23,7 g (0,25 mol) Chlorodimethylsilan zudosiert. Bei 50°C wurde noch 3 h nachreagiert. Nach destillativer Aufarbeitung wurden nur 18,1 g (42%) Chloro-(3-chlorpropyl)-dimethylsilan erhalten.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel ohne Zusatz des Cokatalysators)

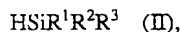
[0028] Ansatz analog Beispiel 1 ohne Zugabe von 1,5-Cyclooctadien. Selbst nach 24 h Reaktionszeit konnte kein meßbarer Umsatz (NMR) ermittelt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Silan der allgemeinen Formel I



bei dem Silan der allgemeinen Formel II



mit Alken der allgemeinen Formel III



in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen Formel IV als Katalysator



und freiem Dien als Cokatalysator umgesetzt wird, wobei

R^1, R^2, R^3 einen einwertigen Si-C gebundenen, gegebenenfalls halogensubstituierten C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, oder C_1 - C_{18} -Alkoxyrest, R^4, R^5, R^6 ein Wasserstoffatom, einen einwertigen ge-

gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR₂, CN oder NCO substituierten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoff-, Chlor-, Fluor- oder C₁-C₁₈-Alkoxyrest, wobei jeweils 2 Reste von R⁴, R⁵, R⁶ gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen cyclischen Rest bilden können,

R ein Wasserstoffatom, einen einwertigen C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest und

Dien eine gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR₂, CN oder NCO substituierte C₄-C₅₀-Kohlenwasserstoffverbindung, die mindestens zwei ethylenische C=C Doppelbindungen aufweist, bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem R¹, R², R³ C₁-C₆-Alkylreste oder C₁-C₆-Alkoxyreste sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem R⁵, R⁶ C₁-C₆-Alkylreste oder C₁-C₆-Alkoxyreste sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem R⁴ ausgewählt wird aus den Resten Wasserstoff, Methyl, Ethyl.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die Temperatur 0 bis 300°C beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, bei dem erhöhter Druck bis 100 bar angewendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, bei dem als Katalysator der allgemeinen Formel IV [(Cycloocta-1c,5c-dien)IrCl]₂ eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, bei dem als Cokatalysator 1,5-Cyclooctadien eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, bei dem Dien als Cokatalysator kontinuierlich nachdosiert wird.

35

40

45

50

55

60

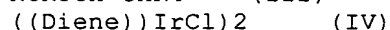
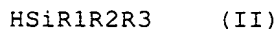
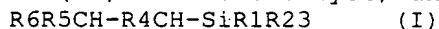
65

STN Karlsruhe

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
AB DE 10053037 C UPAB: 20020208

NOVELTY - Preparation of silanes (I) with a (substituted) ethyl, higher alkyl or cycloalkyl-alkyl group, comprises reacting a tri-substituted silane (II) with an alkene (III) in the presence of a dichloro-bis(diene-iridium) compound (IV) as catalyst and free diene as cocatalyst.

DETAILED DESCRIPTION - Preparation of silanes of formula (I) with a (substituted) ethyl, higher alkyl or cycloalkyl-alkyl group, comprises reacting a tri-substituted silane of formula (II) with an alkene of formula (III) in the presence of a dichloro-bis(diene-iridium) compound of formula (IV) as the catalyst, and free diene as a cocatalyst.



R₁, R₂, R₃ = monovalent Si-C-bound 1-18C (halo)hydrocarbyl, Cl or 1-18C alkoxy;

R₄, R₅, R₆ = H, monovalent 1-18C hydrocarbyl (optionally substituted by F, Cl, OR, NR₂, CN or NCO), Cl, F or 1-18C alkoxy; or

2 of R₄, R₅, R₆ and the C atom(s) = cyclic group;

R = H or monovalent 1-18C hydrocarbyl; and

Diene = 4-50C hydrocarbon with not less than 2 ethylenic C=C bonds, optionally substituted by F, Cl, OR, NR₂, CN or NCO.

USE - Substituted alkylsilanes (I) are very useful for numerous purposes, e.g. as adhesion promoters or crosslinkers for polymers.

ADVANTAGE - Platinum- or rhodium-catalyzed hydrosilylation of unsaturated compounds often gives very low product yield of 0-45%, whilst Ir catalysts with diene ligands give only moderate yields, musts be used in uneconomical high concentrations and/or have a very short lifetime. The present catalyst-cocatalyst system has a longer lifetime, gives high yields of highly pure products when used in very small amounts and is suitable for both continuous and batch operation.

Dwg.0/0

THIS PAGE BLANK (USPTO)